

05.3.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

RECD 22 APR 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月13日

出願番号
Application Number: 特願2003-068837

[ST. 10/C]: [JP2003-068837]

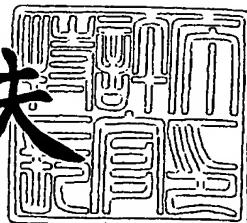
出願人
Applicant(s): 坂井 拓夫

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 DA10J980
【提出日】 平成15年 3月13日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C12N 9/00
D06L 1/00
D06M 16/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市原山台4丁13番6号
【氏名】 坂井 拓夫

【特許出願人】

【識別番号】 592047478
【氏名又は名称】 坂井 拓夫

【代理人】

【識別番号】 100077012

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩谷 龍
【電話番号】 06-4796-1300

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066372
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 抗菌性天然纖維および布帛並びにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛を、ペクトセルロース纖維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して1～80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛。

【請求項 2】 ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛が綿または麻からなる請求項1記載のペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛。

【請求項 3】 酸がリン酸、硫酸または酢酸であり、塩基が水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化カルシウムであり、塩がこれらの酸と塩基から形成される塩であり、キレート剤がエチレンジアミン四酢酸またはニトリロ三酢酸であることを特徴とする請求項1または2に記載のペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛。

【請求項 4】 無機抗菌剤が銀、銅もしくはチタンまたはそれを含む金属化合物であり、有機抗菌剤が第4級アンモニウム、キチンまたはキトサンであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛。

【請求項 5】 ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛を、ペクトセルロース纖維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して1～80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛の製造方法。

【請求項 6】請求項 1～4 のいずれかのペクトセルロース纖維からなる纖維製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛にイオン性の抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛ならびにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

天然纖維の代表であるセルロース系纖維、例えば綿纖維は地球上で大量に生産されており、しかも最近よく話題になるリサイクル性を有する貴重な纖維である。また綿纖維自身、特に改質を加えなくとも本来、適度な吸湿性、ソフト性等を備えた快適な纖維材料である。しかしながら、近年、O-157細菌による食中毒事件や、24時間風呂におけるレジオネラ属菌問題等、各種の細菌に起因する事件が多発している。更に、住宅の高気密化に伴う湿気の増大や、換気不足に起因する細菌、カビ、ダニ等の発生問題も報道されている。このような状況下にあって、消費者の間には細菌に対する関心が近年著しく高まっている。この傾向に対応して各種の抗菌加工製品が市場に出回っており、具体的には纖維製品、キッチン製品、バス・トイレ用品、家電製品、住宅設備機器等の多岐にわたる製品が抗菌加工の対象になっている。

【0003】

セルロース系纖維製品、例えば綿製品の抗菌加工には、抗菌剤として銀、銅等の抗菌性金属を用いる方法が知られている。銀イオンによる抗菌性纖維製品は、銀イオンが溶出することにより抗菌性が発現する溶出型薬剤が多く、この溶出型薬剤の担体として、ゼオライト、粘土鉱物、ガラス等が知られている。また、これらの抗菌剤とウレタン樹脂とを含む混合液をセルロース系纖維製品に含浸させ、乾燥させることにより抗菌性を付与させる方法が知られている。さらに、スプレーなどを用いて、抗菌剤を含む混合液を纖維に吹き付けるという方法も挙げら

れる。しかし、このような従来の抗菌加工を施されたセルロース系繊維製品の場合は、比較的少ない洗濯回数で抗菌剤が繊維から脱離し、その結果比較的短時間のうちに抗菌効果が減少してしまうという問題がある。またメチロール系樹脂、架橋触媒を含む紡績油剤を含浸させるセルロース系繊維の抗菌性付与方法（特許文献1）、ポリフェノールをスペーサーとして綿繊維に銀イオン、銅イオン等の金属イオンを結合させる抗菌性付与方法（特許文献2）等が提案されているが、抗菌性の持続性において必ずしも満足のいくものではない。

【0004】

従って、例えば抗菌剤等の機能性物質を容易に、しかも安定して持続的に繊維に結合できる方法が求められている。天然繊維、例えば綿繊維はセルロースを主体とする多糖体で、その構成成分であるブドウ糖の水酸基に由来する陰イオン電荷を持っている。しかし、その電荷は極めて弱いので無機、有機を問わず他の機能性物質を綿繊維に直接結合させることができないので、この陰電荷を化学的処理によって増強させて機能性物質を綿繊維に直接結合させる方法の研究等が試みられている。また、微細粉にしたセラミックに抗菌剤等の機能性物質を吸着させてこれを綿繊維の中に導入する方法も開発されているが、いずれの場合も通常、過激な化学反応による前処理が必要で、この前処理によって綿繊維本来の性質が損なわれる上に処理コストが嵩み、これが綿繊維に機能性を付与することに対する高いハードルとなっている。従って、例えば抗菌剤等の機能性物質を容易に、しかも安定して持続的に、例えば綿繊維に結合できる方法が求められている。

【0005】

【特許文献1】特開2000-355880号公報（請求項1）

【特許文献2】特開2000-204182号公報（請求項1～3）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ペクトセルロース繊維上に抗菌剤が担持され、しかも抗菌剤が安定して持続的に繊維に結合していて、抗菌剤が洗濯等によって容易に離脱しない抗菌性ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題にたいして鋭意・検討を行った結果、ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛を、ペクトセルロース纖維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して1～80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛を創製することに成功すると共に、それがこれまでに開発されたものが有する上記した種々の問題点を一挙に解決することを知見した。さらに検討を重ねて本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、

(1) ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛を、ペクトセルロース纖維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して約1～80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛、

(2) ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛が綿または麻からなる (1) 記載のペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛、

(3) 酸がリン酸、硫酸などの無機酸または酢酸などの有機酸であり、塩基が水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリであり、塩がこれらの酸と塩基から形成される塩であり、キレート剤がエチレンジアミン四酢酸、二トリロ三酢酸などであることを特徴とする (1) または (2) に記載のペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛、

(4) 無機抗菌剤が銀、銅もしくはチタンまたはそれを含む化合物であり、有機抗菌剤が第4級アンモニウム、キチン、キトサン等であることを特徴とする (

1) ~ (3) のいずれかに記載のペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛、

(5) ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛を、ペクトセルロース纖維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して約1~80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛の製造方法、

(6) (1) ~ (4) のいずれかのペクトセルロース纖維からなる纖維製品、に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0010】

本発明は、ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛を、ペクトセルロース纖維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して約1~80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛に関する。

本発明におけるペクチンの定量方法は下記の方法によりおこなわれる。ペクトセルロース纖維またはペクトセルロース纖維布帛を0.1Mの水酸化ナトリウム溶液中にて90℃で、60分間加熱処理し、その液中のガラクチュロン酸量をカルバゾール-硫酸法によって測定し、これをペクチンの含量とする。より詳しくは、上記のように水酸化ナトリウムで処理した被検液0.125mlと0.2質量%カルバゾール溶液(エタノール溶液)0.125mlを混合し、これに31.5Nの硫酸溶液1.5mlを氷冷しつつ添加し、十分混合する。次いで、この

混合溶液を75℃で20分間加熱後、室温にまで放冷して波長570nmにおける吸光度を分光光度計にて測定し、この吸光度から、別に既知量のガラクチュロン酸の測定によって作成した標準曲線から被検液中のガラクチュロン酸量を読み取り、読み取った数値からペクトセルロース繊維中のペクチン量を算出する。

【0011】

本発明でいうペクトセルロース繊維はペクチンを含む天然繊維を意味し、ペクチンを含む繊維であればどのような繊維でもよい。ペクトセルロース繊維としては、例えば綿、麻、レーヨン等のセルロース系繊維を挙げることができ、中でも綿が好ましい。天然から採取されたペクトセルロース繊維はその種類、産地により異なるが、ペクチンを綿が通常約7～8質量%、麻が通常約10～11質量%含む。

【0012】

本発明で用いられる酸は無機酸、有機酸のいずれでもよい。無機酸としては特に限定されず、リン酸、硫酸、硝酸、スルfonyl酸、塩酸、ホウ酸等が挙げられ、中でもリン酸、硫酸が好ましい。有機酸としては特に限定されることではなく、酢酸、ラク酸、カルボン酸、乳酸、蟻酸、シウ酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、スルファミン酸、ピルビン酸等が挙げられ、中でも酢酸、ラク酸が好ましい。

【0013】

塩基は特に限定されることはなく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カリウム、アデニン等を挙げることができ、中でも水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムが好ましい。

【0014】

塩は上記した酸と塩基から形成されるものであればいずれでもよく、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、リン酸第二カリウムが好ましい。

【0015】

キレート剤としては、特に限定されず、具体的には、例えばエチレンジアミン四酢酸またはその塩、ニトリロ三酢酸またはその塩、クエン酸またはその塩、エチドロン酸、L-アスパラギン酸二酢酸、L-グルタミン酸二酢酸、トリポリリン酸

ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等が挙げられ、エチレンジアミン四酢酸またはその塩、ニトリロ三酢酸またはその塩、ヘキサメタリン酸ナトリウムが好ましい。

【0016】

本発明におけるペクチン分解酵素として、好ましくはプロトペクチナーゼが用いられる。プロトペクチナーゼとは、植物組織中に存在する不溶性のプロトペクチンから水溶性のペクチンを遊離させる活性を有する酵素の総称である。本発明においては、ペクチン分解酵素として、この酵素を生産または含有する微生物またはその処理物が用いられてよい。また、ペクチン分解酵素として市販品を使用してもよい。この発明に用いられるペクチン分解酵素を生産する微生物としては、例えば、具体的には、次のものが挙げられる。

【0017】

1. 酵母である微生物として下記のものが挙げられる。トリコスporon属に属する微生物としてトリコスporon・ベニシレータム (*Trichosporon penicillatum*) ; エンドマイセス属 (*Endomyces*) に属する微生物として、エンドマイセス・ジエオトリカム (*Endomycesgeotrichum*) 、エンドマイセス・リンドネリ (*Endomyces lindneri*) ; エンドマイコプシス属 (*Endomycopsis*) に属する微生物としては、エンドマイコプシス・カプスラリス (*Endomycopsis capsularis*)、エンドマイコプシス・ベルナリス (*endomycopsis vernalis*) ; サッカロマイセス属 (*Saccharomyces*) に属するものとしては、サッカロマイセス・ウバルム (*Saccharomyces uvarum*) 、サッカロマイセス・バイリー (*Saccharomyces bailii*) 、サッカロマイセス・デルブルエキー (*Saccharomyces delbrueckii*)、サッカロマイセス・フアーメンタティ (*Saccharomyces fermentati*) ; シゾサッカロマイセス属 (*Schizosaccharomyces*) に属するものとして、シゾサッカロマイセス・オクトスボルス (*Schizosaccharomycesoctosporus*) ; ピヒア属 (*Pichia*) に属するものとして、ピヒア・オリエンタリス (*Pichia orientalis*)、ピヒア・ポリモルファ (*Pichia polymorpha*)、ピヒア・ファリノーサ (*Pichia farinosa*) ; ハンセンラ属 (*Hansenula*) に属するものとして、ハンセンラサツルヌス (*Hansenula saturnus*) ハンセンラ・ミニタ (*Hansenula minuta*) ; デバリオマイセス属 (*Debaryomyces*)

に属するものとして、デバリオマイセス・ハンセンニー (*Debaryomyces hansenii*) 、デバリオマイセス・キャステリイー (*Debaryomyces castellii*) ; ハンセンニアスボラ属 (*Hanseniaspora*) に属するものとして、ハンセンニアスボラ・バルビエンシス (*Hanseniaspora valbyensis*) 、ハンセンニアスボラ・ウバルム (*Hanseniaspora uvarum*) ; トルロプシス属 (*Torulopsis*) に属するものとしては、トルロプシス・スフェリカ (*Torulopsis sphaerica*) 、トルロプシス・ピヌス (*Torulopsis pinus*) ; カンジダ属 (*Candida*) に属するものとしては、カンジダ・クルセイ (*Candida krusei*) 、カンジダ・グラエボーサ (*Candida glaebosa*) 、カンジダ・マケドニエンシス (*Candida macedoniensis*) ; およびクルイベロマイセス属 (*Kluyveromyces*) に属するものとしては、クルイベロマイセス・フラギリス (*Kluyveromyces fragilis*) 、クルイベロマイセス・ラクチス (*Kluyveromyces lactis*) 、クルイベロマイセス・マルキシアヌス (*Kluyveromyces marxianus*) 、クルイベロマイセス・ドロソフィラルム (*Kluyveromyces drosophilicium*) ; およびこれらの微生物に類似の微生物と変異株の例えば下記の菌株：トリコスプロン・ペニシレータム SNO-3 ATCC 42397、カンジダ・クルセイ IFO 0013、カンジダ・グラエボーサ IFO 1353、カンジダ・マケドニエンシス AKU 4587、デバリオマイセス・ハンセンニー IFO 0794、デバリオマイセス・キャステリイー IFO 1359、エンドマイセス・ヂエオチリカム IFO 9541、エンドマイセス・リンドネリ AKU 4206、ハンセンニアスボラ・バルビエンシス IFO 0115、ハンセンニアスボラ・ウバルム IFO 1413、ハンセヌラ・サツルヌス IFO 0117、ハンセヌラ・ミヌタ IFO 0975、クルイベロマイセス・フラギリス IFO 0288、クルイベロマイセス・ラクチス IFO 1090、クルイベロマイセス・マルキシアヌス IFO 0277、クルイベロマイセス・ドロソフィラルム IFO 1012、ピフィア・オリエンタリス IFO 1279、ピフィア・ポリモルファ AKU 4250、ピフィア・ファリノーサ AKU 4251、サッカロマイセス・ウバルム IFO 0565、サッカロマイセス・バイリー IFO 1047、サッカロマイセス・デルブルエキー IFO 0285、サッカロマイセス・ファーメンタティ IFO 0422、シゾサッカロマイセス・オクトスポルス IFO

0353、トルロプシス・スフェリカ IFO 0648、トルロプシス・ピヌス IFO 0741、エンドマイコプシス・カプスラリア IFO 0672、およびエンドマイコプシス・ベルナリス AKU 4210；

【0018】

2. バチルス属の微生物として下記のものが挙げられる。バチルス・サブチリス (*Bacillus subtilis*)、バチルス・アミロリクエファシエンス (*Bacillus amyloliquefaciens*)、バチルス・セレウス (*Bacillus cereus*)、バチルス・サーキュランス (*Bacillus circulans*)、バチルス・コアギュランス (*Bacillus coagulans*)、バチルス・ファームス (*Bacillus firmus*)、バチルス・リケニホルミス (*Bacillus licheniformis*)、バチルス・プミルス (*Bacillus pumilus*)、バチルス・マセランス (*Bacillus macerans*)、およびこれらの菌株に類似する菌と変異株である例えば下記菌株：バチルス・サブチリス IFO 3108, 3134, 3336, 3513, 12112, 12113, 12210, 13719, 13721, 14117 および 14140 バチルス・アミロリクエファシエンス IFO 14141、バチルス・セレウス IFO 3002 および 3132、バチルス・サーキュランス IFO 13632、バチルス・コアギュランス IFO 12583、バチルス・ファームス IFO 3330、バチルス・リケニホルミス IFO 14206、バチルス・プミルス IFO 12087 および バチルス・マセランス IFO 3490

【0019】

3. 糸状菌の微生物として下記のものが挙げられる。ガラクトマイセス・リーシ L (*Galactomyces reessii L*)、アスペルギルス・オリゼ (*Aspergillus oryzae*)、アスペルギルス・ソエ (*Aspergillus sojae*)、リゾープス・オリゼ (*Rhizopus oryzae*)、トラメテス・サンジーナ (*Trametes sanguinea*)、トラメテス・オリエンタリス (*Trametes orientalis*)、トラメテス・アルビダ (*Trametes albid a*)、トラメテス・キューベンシス (*Trametes cubensis*)、トラメテス・シンナバリナ (*Trametes cinnabarina*)、トラメテス・ギボーサ (*Trametes gibbosa*)、トラメテス・クサノアナ (*Trametes kusanoana*)、トラメテス・セリアリス (*Trametes serialis*)、及びこれらの菌株に類似する菌と変異株である例えば下記菌

株：ガラクトマイセス・リーシL IAM 129、トラメテス・サンジーナ IFO 6490, 6491、トラメテス・オリエンタリス IFO 6483, 6484、トラメテス・アルビダ IFO 6434, 6510、トラメテス・キューベンシス IFO 9285、トラメテス・ギボーサ IFO 4946、トラメテス・クサノアナ IFO 6264、トラメテス・セリアリス IFO 9286、アスペルギルス・オリゼ IFO 4277、アスペルギルス・ソエ IFO 4200、およびリゾープス・オリゼ IFO 4734である。

【0020】

上記のペクチン分解酵素生産菌のなかで好ましいのは、クルイベロマイセス・マルキシアヌス (IFO 0277)、クルイベロマイセス・フラギリス (IFO 0288)、トリコスプロン・ペニシレータム SN0-3 (ATCC 42397)、ガラクトマイセス・リーシL (IAM 129)、バシラス・サブチリス (IFO 12113)、バチルス・サブチリス (IFO 3134) あるいはトラメテス・サンジーナ (IFO 6490) である。

【0021】

本発明に用いられる酵素は、上記の微生物を常法によって培養し、処理して得られる。その培養条件は、使用する微生物によって必ずしも同一ではないが、酵素の生産量が最大になるように適宜決定される。培養に用いられる培地は、特に制限されず、通常の培養に汎用される各種栄養源を添加した培地のいずれも使用できる。汎用される培地には、デンプン、ペプトン、カゼイン加水分解物、酵母エキス、ブドウ糖、あるいは場合によってはリン酸塩、マグネシウム塩、カリウム塩などの無機塩類も適当に添加することができる。また小麦ふすま、大豆粉などの栄養源を添加してもよい。

【0022】

これらの培地での微生物の培養条件は、目的とする酵素の生産量が最大となるように適宜決定されるが通常約20～37℃にて、通常約10～50時間培養される。培養は振盪、静置、通気攪拌あるいは固体培養のいずれでもよい。

上記のようにして得られた培養液は、そのままでペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を浸漬して処理することができるが、培養液を遠心分離、濾過、透析などによって菌体などの固形分の全部もしくは一部を除いた酵素

液を用いるのが好ましい。またこの酵素液をさらに通常の方法、例えばカラムクロマトグラフィーなどによって精製して得た酵素を適切な濃度に希釈した酵素液を用いてもよい。また酵素液にはペクチンの分解作用を促進する物質例えば無機塩、界面活性剤などを添加してもよい。

【0023】

ペクトセルロース繊維にはセルロース以外にワックス、ペクチンおよびタンパク質等、いわゆる不純物が含まれており、ペクトセルロース繊維が親水性になることを妨げている。したがって、精練と称し、例えばアルカリと共に、一般には界面活性剤を主成分とする精練助剤の混合液へペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を浸し、高温下（約90℃以上）で処理する方法がとられており、これによってペクトセルロース繊維中に含まれる不純物が完全に除去されて後、実用に供されている。

【0024】

本発明は、ペクトセルロース繊維中に含まれる不純物の大半を占めるペクチンが酸性多糖体で反応性に富んでいることに着目して、ペクトセルロース繊維中に含まれるペクチンを完全に除去することなく、ペクトセルロース繊維の親水性を損なうことのない程度にペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を、ペクトセルロース繊維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して約1～80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理し、ペクチンにイオン結合能を持つ活性基を生成せしめることを特徴とする。

【0025】

ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理した後、所望により蒸留水で洗浄してもよいし、あるいは酸で洗浄してもよい。次いで乾燥して、処理されたペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛（イオン結合能のある活性基を有するペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛）を得る。酸、塩基、それらの塩類、キレート剤のいずれかで処理する場合の処理条件としては、処理のためのこれらの化

合物の濃度が通常約0.01～100mM、好ましくは約0.1～50mM、処理温度が通常約5～40℃、好ましくは約15～25℃、処理時間が通常約0.1～5時間、好ましくは約1～2時間である。ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛をペクチン分解酵素で処理する場合、上記のようにして得られるペクチン分解酵素の培養液へ、そのまでペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を浸漬して処理することができるが、ペクチン分解酵素の培養液を遠心分離、濾過、透析などによって菌体などの固形分の全部もしくは一部を除いたペクチン分解酵素液を用いて処理するのが好ましい。またこのペクチン分解酵素液をさらに通常の方法、例えばカラムクロマトグラフィーなどによって精製して得たペクチン分解酵素を適切な濃度に希釈したペクチン分解酵素液を用いてよい。またペクチン分解酵素液にはペクチンの分解作用を促進する物質、上記した塩（好ましくは無機塩）、例えばカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤あるいはノニオン界面活性剤等の界面活性剤等を添加してもよい。ペクチン分解酵素の添加濃度は通常約1～5000ユニット／ml（水溶液）、好ましくは約1000～3000ユニット／ml（水溶液）である。ここでペクチン分解酵素1ユニットとは、レモンの皮のアルベド層を分解し、1時間に1μモルのガラクチュロン酸に相当する量のペクチンを遊離させる酵素量として定義される量である。ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛をペクチン分解酵素で処理する場合の処理条件として、処理時間が通常約0.5～24時間、好ましくは約2～10時間、ペクチン分解酵素水溶液のpHが通常約5～10、浸漬処理温度が通常約30～55℃、好ましくは約30～40℃である。pH調整のため、水溶液としてリン酸緩衝液等の緩衝液を用いればよい。

【0026】

次いで、上記のようにして得られる、処理されたペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛（イオン結合能を持つ活性基を有するペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛）に抗菌剤を担持させる。抗菌剤としては、無機抗菌剤、有機抗菌剤のいずれであってもよい。

【0027】

無機抗菌剤として、例えば、具体的には銀プロムまたはヨード錯塩、あるいは

銀、銅、亜鉛、白金、ニッケル、コバルト、クロム、チタン等の金属イオン、またはそれら金属の酸化物、水酸化物などの金属化合物等が挙げられる。この中で銀の金属イオンが好ましい。これらの無機抗菌剤は1種類を単独で用いてもよいし、複数種類を組み合わせて用いてもよい。

【0028】

有機抗菌剤として、例えば、具体的には第4級アンモニウム、チアペンタゾール、バイアジンあるいはキチン、キトサンの如きポリカチオン等が挙げられる。この中で第4級アンモニウム、キトサンが好ましい。これらの有機抗菌剤は1種類を単独で用いてもよいし、複数種類を組み合わせて用いてもよい。

【0029】

ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を抗菌剤で処理する場合、処理条件として、抗菌剤の濃度が通常約0.1～100mM、好ましくは約1～30mM、処理温度が通常約5～40℃、好ましくは約15～25℃、処理時間が通常約0.1～5時間、好ましくは約1～2時間である。

【0030】

本発明による抗菌剤が担持された抗菌性ペクトセルロース繊維を用いて布帛を作製する方法は、特に限定されず公知の方法を用いてよい。抗菌剤が担持された抗菌性ペクトセルロース繊維を、例えば平織、朱子織、綾織、横縞織、からみ織または斜こ織などにすることにより、織物を得ることができる。また、抗菌剤が担持された抗菌性ペクトセルロース繊維を、例えば平編み、ゴム編みもしくはパール編みなどの横編み、シングルデンビー編みもしくはシングルデンビー編みなどの縦編み、またはレース編み等することにより、編物を得ることができる。また、抗菌剤が担持されていないペクトセルロース繊維を用いて布帛を作製し、本発明によりこの布帛に抗菌剤を担持してもよい。この場合も同様に、布帛を作製する方法は特に限定されず公知の方法を用いてよい。布帛として、例えば上記したもののが挙げられる。

【0031】

以上のようにして得られる本発明にかかる抗菌剤が担持されたペクトセルロース繊維布帛は、種々の用途の繊維製品に使用することができる。本発明にかかる

繊維製品としては、例えば、衣類；ハンカチ、アクセサリー、リボン類、タオル、布巾、ワイピングクロス（靴磨き、床磨き、眼鏡拭き等）もしくはのれんなどの家庭用雑貨；毛布、シーツ、ベッドカバー、枕カバー、布団もしくは座布団など寝装寝具用品；カーペット、カーテンもしくは壁紙などの家具・インテリア用品；ガーゼ、マスクもしくはキャップなどの医療資材；手芸洋裁用材料などのホビー用品などが挙げられる。本発明にかかる繊維製品は、本発明にかかる抗菌剤が担持されたペクトセルロース繊維布帛のみから構成されていてもよいし、繊維製品の一部のみに使用されていてもよい。また、本発明にかかる繊維製品は、本発明による抗菌剤が担持されたペクトセルロース繊維のみから構成されていてもよい。

【0032】

【実施例】

以下に本発明を実施例に基づいて、より具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

【実施例1】

未精練の綿ユカタ地（綿原産地：パキスタン、使用綿糸番手：20番手（たて、よこ共）、織物タイプ：平織り、サンプルの大きさ：幅8cm×長さ8cm、質量：0.68g）をペクチン分解酵素水溶液で処理した（この処理をバイオ精練と称する）。すなわち、上記サンプルをペクチン分解酵素3000ユニット/ml（水溶液）、界面活性剤（ウォミンTE、東海製油株式会社製）0.1質量%を含む溶液に室温、処理時間2時間の条件下にて浸漬した（以下、このようにして処理したものバイオ精練布と称する）。このバイオ精練布を十分水洗した後、乾燥した（以下、この布をイオン化布と称する）。このイオン化布を50mlの蒸留水に投入し、攪拌後、この蒸留水のpHを測定したところpHが5.2であった。蒸留水から取り出したイオン化布をガラス容器に入れ、これに硝酸銀溶液を最終濃度で10mMになるように加えて攪拌しつつ室温で1時間反応させた。このようにして硝酸銀溶液を処理したイオン化布（以下、銀処理布と称する）を溶液から取り出し、よく絞って溶液を除去した後、これを蒸留水で十分洗浄

した。この蒸留水による洗浄水のpHと上記に測定したpH(5.2)の差から、 $pH = -\log H +$ によって布に結合した銀イオンの量を算出した結果、本発明による銀処理布に約6ミリモルの銀イオンが結合していた。なお、バイオ精練布の綿繊維中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿繊維に対して3.4質量%であった。

【0034】

別に、対照として、上記の未精練の綿ユカタ地（綿原産地：パキスタン、使用綿糸番手：20番手（たて、よこ共）、織物タイプ：平織り、サンプルの大きさ：幅8cm×長さ8cm、容量0・68g）を0.1Nの水酸化ナトリウム溶液中で、90℃で1時間加熱処理した布（以下、化学精練布と称する）を作成した。この化学精練布に対してバイオ精練布で行ったと同様の硝酸銀溶液処理を行った（これを対照銀処理布と称す）。本発明による銀処理布の場合と同様に、対照銀処理布の銀イオンの量を算出した結果、対照銀処理布には銀イオンの結合が確認されなかった。なお、化学精練布の綿繊維中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿繊維に対して0質量%であった。

【0035】

また、蛍光X線測定装置（株式会社島津製作所製）にて本発明による銀処理布および対照銀処理布の銀イオンの結合量を測定した結果、各々6.5ミリモル、1ミリモル以下であった。

【0036】

本発明による銀処理布および対照銀処理布の抗菌性能を評価するために、次のように行った。すなわち、シュードモナス エルギノーザ (*Pseudomonas aeruginosa*) を添加した二つの培地（2質量%グルコース、0.5質量%ペプトン、0.5質量%酵母エキスを含む培地（以下、GYP培地と称す））各5ml中に、上記のように作成した本発明による銀処理布および対照銀処理布サンプル（各サンプルの大きさ：2.5cm × 2.5cm、各サンプル質量：0.08g）を各々これらの培地に投入してシュードモナス エルギノーザを培養した（培養条件として、温度：30℃、培養時間：24時間）。各々の培養終了後、各々

の培養液 1 m l を採取して、これらを蒸留水にて各々 5 倍に希釈し、各々の吸光度 (660 nm における) を測定して、各々の吸光度の数値を各々の抗菌性の指標とした。本発明による銀処理布および対照銀処理布の吸光度測定結果を表 1 に示した。表 1 から分かるように、本発明による銀処理布を培地に添加した場合には、吸光度の値が小さくシードモナス エルギノーザの生育は認められず、本発明による銀処理布が抗菌性を有することが明確になった。また、対照銀処理布の場合には、吸光度の値が大きく、シードモナス エルギノーザの増殖が見られ、したがって抗菌効果は見られず、本発明による銀処理布の有利性が立証された。

【0037】

次に、抗菌性の安定性を評価するために、本発明による銀処理布の繰り返し水洗による抗菌性の変化を見た。すなわち、上記のように本発明による銀処理布を上記シードモナス エルギノーザ培養培地に投入し、上記条件にて培養した後、本発明による銀処理布を取り出して、100 m l の蒸留水中にて 1 時間洗浄した後、これを再度新たに準備したシードモナス エルギノーザ培養培地に投入し、上記条件にて培養した後、上記と同様に再度の培養液の吸光度を測定した。これらの一連の操作を 5 回繰り返した。その結果を表 2 に示した。表 2 から分かるように、本発明による銀処理布は 5 回の水洗後も吸光度の値が示すように抗菌性が減退することなく安定していることが分かる。

【表 1】

	660 nm における吸光度 (*)
銀処理布（本発明）	0. 069
対照銀処理布	2. 905

(*) 分光光度計により 660 nm における吸光度を測定してシードモナス エルギノーザ (*Pseudomonas aeruginosa*) の増殖の程度を判定した（以下も同じ）。

【表2】

銀処理布の水洗による抗菌性の影響

水洗回数	660 nmにおける吸光度
0	0. 069
1	0. 064
2	0. 068
3	0. 061
4	0. 069
5	0. 064

【0038】

〔実施例2〕

実施例1と同様の未精練の綿ユカタ地（綿原産地：パキスタン、使用綿糸番手：20番手（たて、よこ共）、織物タイプ：平織り、サンプルの大きさ：幅8cm×長さ8cm、質量：0.68g）を界面活性剤（ウォミンTE、東海製油株式会社製）0.1質量%を添加した0.5Mのヘキサメタリン酸ナトリウム溶液に浸漬し、時々攪拌しつつ、80℃で1時間加熱処理した。これを、十分水洗して乾燥した後、実施例1と同様にこれに硝酸銀を処理した。実施例1に記載したと同様にpHの差による方法によって、上記のように硝酸銀を処理した上記サンプル中の銀イオン量を算出した結果、7ミリモルの銀イオンが結合していた。なお、0.5Mのヘキサメタリン酸ナトリウム溶液にて処理した上記の綿織物の綿纖維中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿纖維に対して6.4質量%であった。

【0039】

〔実施例3〕

実施例1と同様の未精練の綿ユカタ地（綿原産地：パキスタン、使用綿糸番手：20番手（たて、よこ共）、織物タイプ：平織り、サンプルの大きさ：幅8cm×長さ8cm、質量：0.68g）を界面活性剤（ウォミンTE、東海製油株式会社製）0.1質量%を添加した0.02Mのリン酸第二カリウム溶液に浸漬し、時々攪拌しつつ、80℃で1時間加熱処理した。これを、十分水洗して乾

燥した後、実施例1と同様にこれに硝酸銀を処理した。実施例1に記載したと同様にpHの差による方法によって、上記のように硝酸銀を処理した上記サンプル中の銀イオン量を算出した結果、10ミリモルの銀イオンが結合していた。なお、上記のように0.02Mのリン酸第二カリウム溶液にて処理した上記の綿織物の綿繊維中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿繊維に対して5.9質量%であった。

【0040】

〔実施例4〕

実施例3と同様に硝酸銀を処理したサンプル0.6gを100mlの蒸留水で攪拌しつつ水洗をくり返し、実施例1と同様に抗菌性の安定性の評価を行ったところ、少なくとも5回の水洗では抗菌性の減退は認められなかった（表3）。

【表3】

水洗による抗菌性の影響

水洗回数	660 nmにおける吸光度
0	0.071
1	0.066
2	0.067
3	0.061
4	0.070
5	0.060

【0041】

〔実施例5〕

実施例3と同様に硝酸銀を処理したサンプル0.6gを、蒸留水中にて1時間洗浄する代わりに、0.1%の玉の肌石鹼株式会社製のプアベース食器洗い0.1質量%石鹼液（弱アルカリ性、純石鹼28%含有）100ml中にて、80°Cで1時間洗濯をくり返すこと意外は、実施例4と同様に抗菌性の安定性の評価を行ったところ、少なくとも5回の洗濯では抗菌性の減退は認められなかった（表4）。

【表4】

洗濯による抗菌性の影響

洗濯回数	660 nmにおける吸光度
対照（銀処理前）	2. 812
0	0. 108
1	0. 134
2	0. 122
3	0. 110
4	0. 133
5	0. 125

【0042】

〔実施例6〕

硝酸銀のかわりに硫酸銅を、未精練の綿エカタ地の代わりに綿編織物（使用綿糸：20番手、編みタイプ：天竺、サンプルの大きさ：たて×よこ8cm×8cm）を使用した以外は実施例1と同様の処理をすることによって、綿編織物を硫酸銅で処理し、実施例1に記載したと同様にpHの差による方法によって銅イオン量を算出したところ、綿編織物中に10ミリモルの銅イオンが確認された。なお、実施例1と同様にバイオ精練した上記の綿編織物の綿纖維中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿纖維に対して3.1質量%であった。

【0043】

〔実施例7〕

硫酸銅の代わりにキトサン（キトサン10B、フナコシ株式会社製）を使用した以外は実施例6と同様に処理した。綿編織物中に5ミリモルのグルコサミンに相当するキトサンの結合が確認された（エルソンーモルガン法によりキトサンを定量した）。なお、実施例1と同様にバイオ精練した上記の綿編織物の綿纖維中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿纖維に対して3.2質量%であった。

【0044】

〔実施例8〕

綿ユカタ地の代わりに20番手綿糸（パキスタン綿）1gを使用した以外は実施例3と同様に処理した。実施例1に記載したと同様にpHの差による方法によって銀イオン量を算出した結果、20番手綿糸中に6ミリモルの銀イオンの結合が確認された。なお、実施例3と同様に0.02Mのリン酸第二カリウム溶液により処理した上記の綿糸中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿繊維に対して6.0質量%であった。

【0045】

【発明の効果】

本発明のペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛においては、抗菌剤はペクトセルロース繊維上に強固に担持され、安定的にかつ持続的に抗菌剤がペクトセルロース繊維に結合していて、洗濯によって容易にペクトセルロース繊維から離脱しない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 抗菌剤がペクトセルロース繊維上に強固に担持され、安定的かつ持続的に結合していて洗濯によって繊維から容易に離脱しないペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を提供すること。

【解決手段】 ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を、ペクトセルロース繊維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して1～80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛。

【選択図】 なし

特願 2003-068837

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号 [592047478]

1. 変更年月日 1992年 3月 2日

[変更理由]

新規登録

住所 大阪府堺市原山台4丁13番6号

氏名 坂井 拓夫